

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-145164

(43)公開日 平成6年(1994)5月24日

(51)Int.Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所
C 0 7 D 311/12 7252-4 C
311/16 7252-4 C
335/06
C 0 8 K 5/15
K A W 7242-4 J

審査請求 未請求 請求項の数7(全18頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平4-295045

(71)出願人 000003126

三井東圧化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(22)出願日 平成4年(1992)11月4日

(72)発明者 小木曾 章

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地三井東
圧化学株式会社内

(72)発明者 三沢 伝美

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地三井東
圧化学株式会社内

(72)発明者 今井 理穂子

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地三井東
圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 紫外線吸収剤およびそれに適したベンゾピラン誘導体ならびに該紫外線吸収剤を含有してなる熱可塑性樹脂組成物および成形体

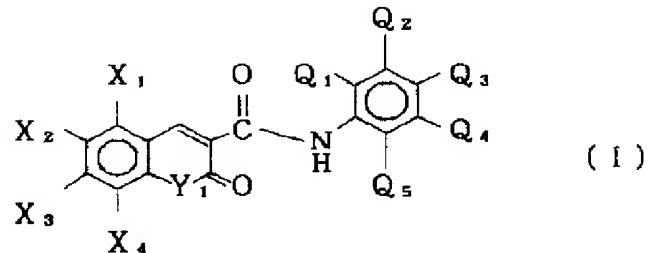
(57)【要約】

【構成】 特定な構造を有する2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体およびそれからなる紫外線吸収剤、ならびに該紫外線吸収剤を含有してなる熱可塑性樹脂組成物。

【効果】 热安定性に優れ、昇華性が極めて少なく、且つ色を付けない紫外線吸収剤を含有してなる紫外線遮断効果に優れた、熱可塑性樹脂組成物およびその成形体を提供する。

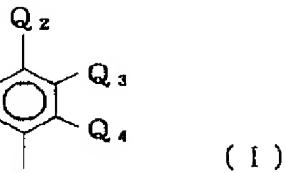
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I) (化1)



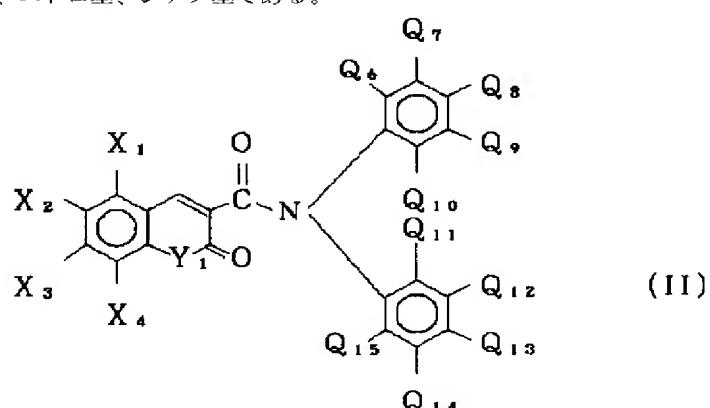
(式中、Y₁ は酸素原子または硫黄原子であり、X₁ 、X₂ 、X₃ およびX₄ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基であり、Q₁ 、Q₂ 、Q₃ 、Q₄ およびQ₅ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基である。

【化1】



ここで、Q₁ 、Q₂ 、Q₃ 、Q₄ およびQ₅ がすべて水素原子の場合は除く) または、下記一般式(II) (化2)

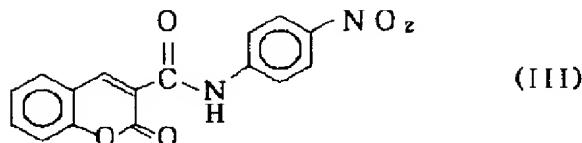
【化2】



(式中、Y₁ 、X₁ 、X₂ 、X₃ およびX₄ は一般式(I) で定義したものと同義であり、Q₆ 、Q₇ 、Q₈ 、Q₉ 、Q₁₀ 、Q₁₁ 、Q₁₂ 、Q₁₃ 、Q₁₄ およびQ₁₅ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基である) で表される2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体。

【請求項2】 一般式(I) が下式(III) (化3) である請求項1記載の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体。

【化3】



【請求項3】 請求項1または請求項2記載の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体からなる紫外線吸収剤。

【請求項4】 热可塑性樹脂に、請求項3記載の紫外線吸収剤の少なくとも一種を紫外線遮断に有効な量を添加してなる熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 热可塑性樹脂に、紫外線吸収剤を、該樹脂100重量部あたり0.001重量部以上添加してな

る請求項4記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 热可塑性樹脂が、ポリエステル樹脂である請求項4または請求項5記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項7】 請求項4～請求項6のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物を成形加工してなる熱可塑性樹脂成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、紫外線吸収剤およびそれに適した2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体ならびに該紫外線吸収剤を含有してなる熱可塑性樹脂組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂は機械的強度に優れ、その化学的性質から、フィルム等の加工成形品に幅広く利用されている。例えば、ポリエステルは、近年ではその優れた透明性、気体遮断性、安全衛生性などから飲料、調味料、酒などの食品用容器として多量に使用されるようになってきた。また、建築用途および車両用として、窓ガラスが衝撃を受けた際、粉碎し飛散落下することを防止したり、省エネルギー化に伴い、外部からの熱線を遮断することを目的として、窓貼りフィルムが開

発されており、特にポリエステル系フィルムが使用されている。さらに、ここ最近では、装飾用途としての観点から、該ポリエステルフィルムに着色を施して、デザイン性を向上させたものが上市されており、デザイン的な独創性かつ高機能性を必要とされる窓ガラスへの窓貼りフィルムとして需要が急速に伸びてきている。他方、農園芸用に使用される例としては、根菜類など有用な植物の成育促進ならびに多量収穫を目的として、特に耐光性、光線透過率、強度からポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル等を基材としたマルチング被覆材などがある（特開昭第53-98242号公報）。

【0003】しかしながら、これらの熱可塑性樹脂容器およびフィルムは、例えばポリエステルでは、320nm程度までの短波長側の紫外線遮断性には極めて優れているが、それ以上の長波長側の紫外線、可視光線等は、ほとんど通過してしまう。したがって、例えば、ポリエステル容器に、ジュースや食用油、またはみりん、ドレッシングなどの液体調味料、あるいは酒を充填し、数カ月の保存期間を経た場合、保存条件や充填食品の種類によって差異はあるものの、徐々に内容物の劣化、例えば、色、味、香りに微妙な変化を来すことが多い。該内容物の劣化は、酸素、熱、紫外線、微生物の進入などによっておこるが、ポリエステル容器の場合、酸素遮断性に比較的優れているので、紫外線遮断性を更に改善すれば、長期保存下でも、内容物の劣化を大幅に改良することが可能である。また、紫外線は人体、特に皮膚に対する悪影響が従来より指摘されている。そこで、建築用の窓貼りフィルムとして、ガラス飛散防止効果および熱線遮断効果の他に、紫外線遮断効果を付与したフィルムを使用することにより、屋内にいる人体の保護が可能となる。また、農園芸のマルチング栽培では、少なくとも370nm以下の紫外線透過を実質的に阻止した透明被覆材でマルチングすることにより、多くの有用植物の成育を促進し、高品質の作物を早期に、多量に収穫できることが知られている（特開昭第53-124556号公報）。

【0004】現在当該業界では、紫外線遮断の目的のために、一般的には紫外線吸収剤等が添加使用されている。しかしながら現在知られているハイドロキノン系、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤は一般に高価な化合物であり、しかも、その付与工程は煩雑である。さらに熱安定性に劣る物が多く、成形加工時に熱分解によって、好ましくない着色が樹脂に起こったり、樹脂中の高分子鎖の開裂を促進して、樹脂の脆弱化を来す等の問題がある。また、これらの化合物は一般に昇華性が大きいため、付与工程時あるいは成形加工時に機械等への昇華物の付着が起こったり、また食品容器や包装に使用した場合には、内容物への移行のおそれもあり、好ましくない。これらの問題を解決する方法としては、例えば、昇華性を改善する

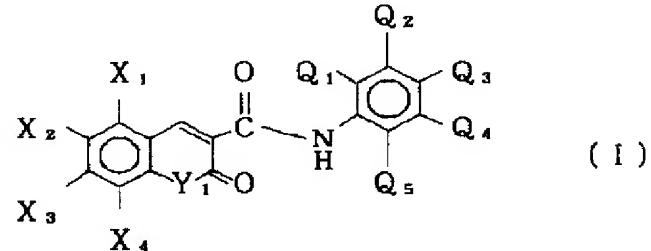
ために、紫外線吸収剤として、ナフタレンテトラカルボン酸またはその酸無水物、イミドもしくはエステル、更には、ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体を使用する方法（特開昭63-225650号公報）、さらに、ナフタレンテトラカルボン酸またはその酸無水物、イミドもしくはエステル、更には、ナフタレンジカルボン酸またはその誘導体をポリブチレンテレフタレート樹脂製造槽に直接添加して、均一な組成物を製造したのち、ポリエチレンテレフタレート樹脂に配合する方法がある（特開平3-20353号公報）。

【0005】しかしながら、特開昭63-225650号公報記載の組成物から成る容器あるいはフィルムは、黄色に着色する傾向が強く、無色透明な飲料、酒等の内容物の包材としては、十分に満足できるものではなかった。また、特開平3-20353号公報記載の樹脂成形体の製造方法では、黄着色性を改善するために、紫外線吸収能を有するナフタレンテトラカルボン酸および/またはナフタレンテトラカルボン酸の誘導体を添加したポリブチレンテレフタレート樹脂組成物を一度製造しておき、さらにポリエチレンテレフタレート樹脂に配合する工程を有するため、製造工程が煩雑であり、しかも、ナフタレンテトラカルボン酸及び/またはナフタレンテトラカルボン酸の誘導体をポリブチレンテレフタレート樹脂製造槽に直接添加し、ポリマー鎖に結合させなければ、紫外線遮断効果が望めないので、多量に使用される樹脂成形体の製造方法として、必ずしも好ましくはない。

【0006】また、食品容器や包装フィルムとして使用するのに適した樹脂組成物として、7位に反応活性基であるヒドロキシ基、アルコキシ基、アシロキシ基、アミノ基、あるいはアシロキシアルキルアミノ基等を持つ2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体をポリエチレンテレフタレート樹脂製造槽に直接添加し、ポリマー鎖に結合することで、該化合物の内容物への溶出のない、且つ紫外線吸収能を持つポリエステル樹脂組成物が提案されている（米国特許第4,882,412号公報、米国特許第4,892,922号公報）。さらに、公知の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体を含有するポリエステル樹脂組成物を製造するに関して、該誘導体の製造工程およびポリエステル樹脂の製造工程を融合した製造方法、すなわち該誘導体の原料であるo-ハロ桂皮酸またはそのエステルをポリエステル製造槽に直接添加することで、ポリエステル樹脂の製造とともに同時に該誘導体を製造することを特徴とする、ポリエステル樹脂組成物の新しい製造方法が提案されている（米国特許第5,091,501号公報）。

【0007】しかしながら、米国特許第4,882,412号公報ならびに米国特許第4,892,922号公報記載の樹脂組成物は、370nmまでの短波長の紫外線を実質的に遮断するまでには到らず、例えば250nm

mから351nmまでの波長の光線、あるいは250nmから371nmまでの波長の入射光線に対して10%以下の光線透過が認められる（例えば、米国特許第4,882,412号公報記載実施例98ならびに実施例99）。したがって、該樹脂組成物を利用したポリエスチル容器にジュース、食用油、酒等を充填した場合、容器を透過した紫外線による、これら内容物の劣化は避けられない。さらに、米国特許第4,892,922号公報記載の樹脂組成物、ならびに米国特許第5,091,501号公報記載の製造方法で得られる樹脂組成物は、黄色に着色している（例えば、米国特許第4,892,922号公報記載実施例92、および米国特許第5,091,501号公報記載実施例3）。そのため着色剤を添加しても、所望の色調を得られないため、該樹脂組成物は紫外線遮断効果を付与した装飾用窓貼りフィルム材料としては不向きである。



（式中、Y₁ は酸素原子または硫黄原子であり、X₁ 、 X₂ 、 X₃ およびX₄ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基であり、Q₁ 、 Q₂ 、 Q₃ 、 Q₄ およびQ₅ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基である。

【0008】

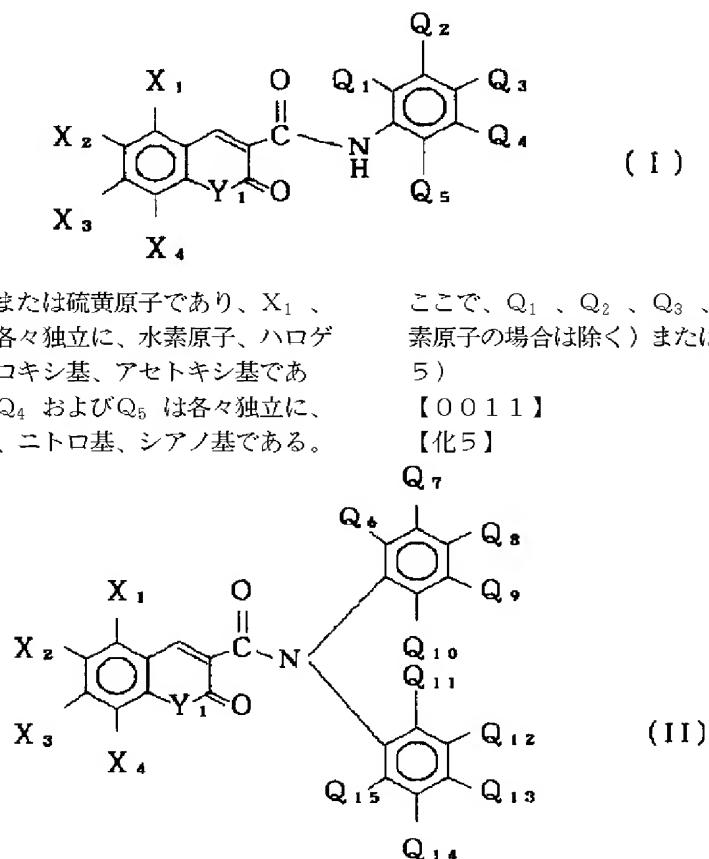
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、かかる問題点を解決するために、熱安定性に優れ、且つ昇華性の極めて少ない紫外線吸収剤を提供し、さらに該紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂に添加することで、紫外線遮断能に優れた熱可塑性樹脂組成物および成形体を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達するため、鋭意検討した結果、紫外線吸収剤として適した、熱安定性に優れ、昇華性の極めて少ない2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体を見出し本発明に到った。即ち、本発明は、下記一般式（I）（化4）

【0010】

【化4】



（式中、Y₁ 、 X₁ 、 X₂ 、 X₃ およびX₄ は一般式（I）で定義したものと同義であり、Q₆ 、 Q₇ 、 Q₈ 、 Q₉ 、 Q₁₀ 、 Q₁₁ 、 Q₁₂ 、 Q₁₃ 、 Q₁₄ およびQ₁₅ は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基である）で表される2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体、およびこれからなる紫外線吸収剤、および該紫外線吸収剤を含有してなる熱可塑性樹脂組成物および成形体に関するものである。

【0012】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性

ここで、Q₁ 、 Q₂ 、 Q₃ 、 Q₄ およびQ₅ がすべて水素原子の場合は除く）または、下記一般式（II）（化5）

【0011】

【化5】

樹脂中に、本発明の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体からなる紫外線吸収剤の少なくとも一種を、紫外線遮断に有効な量を添加することにより、長波長側の紫外線を実質上遮断しうることを特徴とするものである。ここで「紫外線遮断」とは、該樹脂組成物を成形体とした時に、少なくとも370nm以下の短波長の紫外線を完全に（ほぼ100%）遮断することをいう。

【0013】本発明の一般式（I）で表される2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体において、置換基

X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 としては水素原子、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、ニトロ基、ヒドロキシ基、アセトキシ基が挙げられる。また、置換基 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 および Q_5 としては水素原子、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基が挙げられる。ここで、 Q_1 、 Q_2 、 Q_3 、 Q_4 および Q_5 がすべて水素原子のみよりなる組み合わせは除く。本

発明の一般式(I)で表される $2H-1-ベンゾピラン-2-オン$ 誘導体の具体例の一部を第1表(表1~表5)に例示するが、勿論、これらの化合物に限定されるものではない。

【0014】

【表1】

第1表

| No. | X_1 | X_2 | X_3 | X_4 | Q_1 | Q_2 | Q_3 | Q_4 | Q_5 |
|-----|-------|-----------------|---------------------|-------|-------|-------|-----------------|-------|-------|
| 1 | H | H | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 2 | H | F | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 3 | H | Cl | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 4 | H | Br | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 5 | H | I | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 6 | H | NO ₂ | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 7 | H | H | OH | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 8 | H | H | CH ₃ COO | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 9 | H | Cl | H | Cl | H | H | NO ₂ | H | H |
| 10 | H | Br | H | Br | H | H | NO ₂ | H | H |
| 11 | H | H | H | H | H | H | CN | H | H |
| 12 | H | F | H | H | H | H | CN | H | H |
| 13 | H | Cl | H | H | H | H | CN | H | H |
| 14 | H | Br | H | H | H | H | CN | H | H |
| 15 | H | I | H | H | H | H | CN | H | H |
| 16 | H | NO ₂ | H | H | H | H | CN | H | H |
| 17 | H | H | OH | H | H | H | CN | H | H |
| 18 | H | H | CH ₃ COO | H | H | H | CN | H | H |
| 19 | H | Cl | H | Cl | H | H | CN | H | H |
| 20 | H | Br | H | Br | H | H | CN | H | H |

【0015】

【表2】

第1表 (つづき)

| No. | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ |
|-----|----------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 2 1 | H | H | H | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 2 | H | F | H | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 3 | H | Cl | H | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 4 | H | Br | H | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 5 | H | I | H | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 6 | H | NO ₂ | H | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 7 | H | H | OH | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 8 | H | H | CH ₃ COO | H | H | H | Cl | H | H |
| 2 9 | H | Cl | H | Cl | H | H | Cl | H | H |
| 3 0 | H | Br | H | Br | H | H | Cl | H | H |
| 3 1 | H | H | H | H | H | H | Br | H | H |
| 3 2 | H | F | H | H | H | H | Br | H | H |
| 3 3 | H | Cl | H | H | H | H | Br | H | H |
| 3 4 | H | Br | H | H | H | H | Br | H | H |
| 3 5 | H | I | H | H | H | H | Br | H | H |
| 3 6 | H | NO ₂ | H | H | H | H | Br | H | H |
| 3 7 | H | H | OH | H | H | H | Br | H | H |
| 3 8 | H | H | CH ₃ COO | H | H | H | Br | H | H |
| 3 9 | H | Cl | H | Cl | H | H | Br | H | H |
| 4 0 | H | Br | H | Br | H | H | Br | H | H |

【0016】

【表3】

第1表 (つづき)

| No. | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ |
|-----|----------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
| 4 1 | H | H | H | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 2 | H | F | H | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 3 | H | Cl | H | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 4 | H | Br | H | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 5 | H | I | H | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 6 | H | NO ₂ | H | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 7 | H | H | OH | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 8 | H | H | CH ₃ COO | H | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 4 9 | H | Cl | H | Cl | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 5 0 | H | Br | H | Br | H | NO ₂ | NO ₂ | H | H |
| 5 1 | H | H | H | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 2 | H | F | H | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 3 | H | Cl | H | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 4 | H | Br | H | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 5 | H | I | H | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 6 | H | NO ₂ | H | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 7 | H | H | OH | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 8 | H | H | CH ₃ COO | H | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 5 9 | H | Cl | H | Cl | H | Cl | NO ₂ | H | H |
| 6 0 | H | Br | H | Br | H | Cl | NO ₂ | H | H |

【0017】

【表4】

第1表 (つづき)

| No. | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ |
|-----|----------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 6 1 | H | H | H | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 2 | H | F | H | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 3 | H | Cl | H | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 4 | H | Br | H | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 5 | H | I | H | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 6 | H | NO ₂ | H | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 7 | H | H | OH | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 8 | H | H | CH ₃ COO | H | H | Cl | Cl | H | H |
| 6 9 | H | Cl | H | Cl | H | Cl | Cl | H | H |
| 7 0 | H | Br | H | Br | H | Cl | Cl | H | H |
| 7 1 | H | H | H | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 2 | H | F | H | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 3 | H | Cl | H | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 4 | H | Br | H | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 5 | H | I | H | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 6 | H | NO ₂ | H | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 7 | H | H | OH | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 8 | H | H | CH ₃ COO | H | H | Br | Br | H | H |
| 7 9 | H | Cl | H | Cl | H | Br | Br | H | H |
| 8 0 | H | Br | H | Br | H | Br | Br | H | H |

【0018】

【表5】

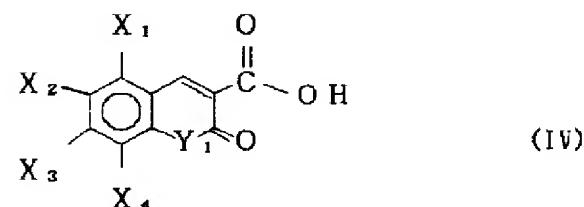
第1表 (つづき)

| No. | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ |
|-----|----------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 81 | H | H | H | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 82 | H | F | H | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 83 | H | Cl | H | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 84 | H | Br | H | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 85 | H | I | H | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 86 | H | NO ₂ | H | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 87 | H | H | OH | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 88 | H | H | CH ₃ COO | H | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 89 | H | Cl | H | Cl | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 90 | H | Br | H | Br | Cl | H | Cl | H | Cl |
| 91 | H | H | H | H | Br | H | Br | H | Br |
| 92 | H | F | H | H | Br | H | Br | H | Br |
| 93 | H | Cl | H | H | Br | H | Br | H | Br |
| 94 | H | Br | H | H | Br | H | Br | H | Br |
| 95 | H | I | H | H | Br | H | Br | H | Br |
| 96 | H | NO ₂ | H | H | Br | H | Br | H | Br |
| 97 | H | H | OH | H | Br | H | Br | H | Br |
| 98 | H | H | CH ₃ COO | H | Br | H | Br | H | Br |
| 99 | H | Cl | H | Cl | Br | H | Br | H | Br |
| 100 | H | Br | H | Br | Br | H | Br | H | Br |

本発明の一般式 (I) で表される 2H-1-ベンゾピラ
ン-2-オン誘導体の製造法としては、一般式 (IV)
(化6)

【0019】

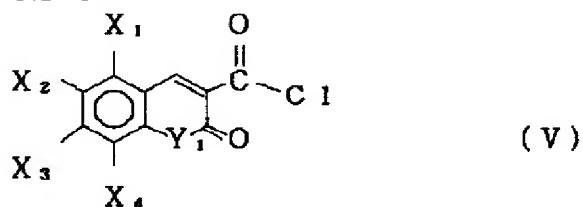
【化6】



(式中、Y₁、X₁、X₂、X₃ およびX₄ は一般式 (I) で定義したものと同義である) で表される化合物を溶媒中、塩化チオニルと反応させることにより得られる下記一般式 (V) (化7)

【0020】

【化7】

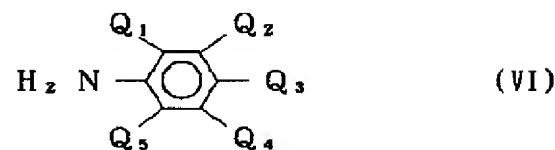


(式中、Y₁、X₁、X₂、X₃ およびX₄ は一般式 (I) で定義したものと同義である) で表される化合物

と下記一般式 (VI) (化8)

【0021】

【化8】



(式中、Q₁、Q₂、Q₃、Q₄ およびQ₅ は一般式 (I) で定義したものと同義である) で表される化合物を溶媒中で反応させることにより得られる。ここで、一般式 (IV) の化合物は、公知の方法を用いて容易に製造することができる。例えば、サリチルアルデヒドとマロン酸を、酢酸を縮合剤として反応させて、クマリン-3-カルボン酸を得る方法 (C. M. Stuart, J. C. S., 49, 367 (1886).)、各種サリチルアルデヒド誘導体とマロン酸ジエチルを、ピペリジンを溶媒として反応させ、酸処理後加水分解して得る方法 (E. Knoevenagel, Ber., 31, 2619 (1898)、E. Knoevenagel, ibid., 37, 4461 (1904))、各種サリチルアルデヒド誘導体とマロノニトリルを、ピペリジンを溶媒として反応させ、酸処理後加水分解して得る方法 (L. Woods, and J. Sapp, J. O. C., 30, 312 (1965)) などがある。

【0022】一般式(IV)で示される化合物としては、例えば、クマリン-3-カルボン酸、6-フルオロクマリン-3-カルボン酸、6-クロロクマリン-3-カルボン酸、6-ブロモクマリン-3-カルボン酸、6-ヨードクマリン-3-カルボン酸、6-ニトロクマリン-3-カルボン酸、7-ニトロクマリン-3-カルボン酸、7-ヒドロキシクマリン-3-カルボン酸、7-アセトキシクマリン-3-カルボン酸、6, 8-ジフルオロクマリン-3-カルボン酸、6, 8-ジクロロクマリン-3-カルボン酸、6, 8-ジブロモクマリン-3-カルボン酸、6, 8-ジヨードクマリン-3-カルボン酸などが挙げられる。

【0023】また、一般式(VI)で示される化合物としては、例えば、o-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、o-シアノアニリン、m-シアノアニリン、p-シアノアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリンo-ニトロアニリン、m-ニトロアニリン、p-ニトロアニリン、o-シアノアニリン、m-シアノアニリン、p-シアノアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、o-フルオロアニリン、m-フルオロアニリン、p-フルオロアニリン、o-クロロアニリン、m-クロロアニリン、p-クロロアニリン、o-ブロモアニリン、m-ブロモアニリン、p-ブロモアニリン、o-ヨードアニリン、m-ヨードアニリン、p-ヨードアニリン、2, 3-ジフルオロアニリン、2, 4-ジフルオロアニリン、3, 5-ジフルオロアニリン、2, 3-ジクロロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、2, 6-ジクロロアニリン、2, 4-ジクロロアニリン、3, 5-ジクロロアニリン、2, 3-ジブロモアニリン、2, 4-ジブロモアニリン、2, 5-ジブロモアニリン、2, 6-ジブロモアニリン、2, 3-ジヨードアニリン、2, 4-ジヨードアニリン、2, 5-ジヨードアニリン、2, 6-ジヨードアニリン、3, 4-ジヨードアニリン、3, 5-ジヨードアニリン、2, 3, 4-トリフルオロアニリン、2, 4, 5-トリフルオロアニリン、2, 4, 6-トリフルオロアニ

リン、2, 3, 4-トリクロロアニリン、2, 3, 6-トリクロロアニリン、2, 4, 5-トリクロロアニリン、2, 4, 6-トリブロモアニリン、2-フルオロ-4-ニトロアニリン、4-フルオロ-3-ニトロアニリン、2-クロロ-4-ニトロアニリン、2-クロロ-5-ニトロアニリン、4-クロロ-2-ニトロアニリン、4-クロロ-3-ニトロアニリン、5-クロロ-2-ニトロアニリンなどが挙げられる。好ましいものとしては、4位に置換基をもつアニリンである。

【0024】一般式(IV)で示される化合物に対する塩化チオニルのモル比は、好ましくは一般式(IV)の総モル数を1とした時、塩化チオニルのモル数は1~1.5であり、また、一般式(VI)で示されるアニリン誘導体のモル比は、好ましくは一般式(IV)の総モル数を1とした時、一般式(VI)のモル数は1~1.5である。

【0025】使用する溶媒としては、好ましくは、N,N-ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロナフタレン、ニトロベンゼンなどの芳香族溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は、一般式(IV)の化合物の1~100重量部を用いれば良い。一般式(IV)の化合物を溶媒中、塩化チオニルと反応させ、一般式(V)の化合物を生成せしめる反応温度は、好ましくは0~120°Cであり、反応時間は1分~10時間程度である。また、一般式(VI)の化合物を溶媒中一般式(V)と反応させる温度は、10°C~200°C程度が良く、好ましくは40~150°Cである。反応時間は30分~10時間程度である。

【0026】本発明の一般式(II)で表される2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体の具体例の中、Q₁₁、Q₁₂、Q₁₃、Q₁₄およびQ₁₅が水素原子の場合の一部を第2表(表6)に例示するが、勿論、これらの化合物に限定されるものではない。

【0027】

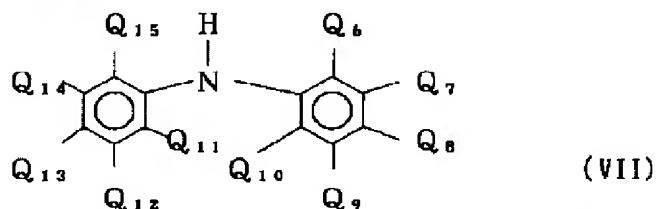
【表6】

第2表

| No. | X ₁ | X ₂ | X ₃ | X ₄ | Q ₆ | Q ₇ | Q ₈ | Q ₉ | Q ₁₀ |
|-----|----------------|-----------------|---------------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|-----------------|
| 101 | H | H | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 102 | H | F | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 103 | H | Cl | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 104 | H | Br | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 105 | H | I | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 106 | H | NO ₂ | H | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 107 | H | H | OH | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 108 | H | H | CH ₃ COO | H | H | H | NO ₂ | H | H |
| 109 | H | Cl | H | Cl | H | H | NO ₂ | H | H |
| 110 | H | Br | H | Br | H | H | NO ₂ | H | H |
| 111 | H | H | H | H | H | Cl | H | H | H |
| 112 | H | F | H | H | H | Cl | H | H | H |
| 113 | H | Cl | H | H | H | Cl | H | H | H |
| 114 | H | Br | H | H | H | Cl | H | H | H |
| 115 | H | I | H | H | H | Cl | H | H | H |
| 116 | H | NO ₂ | H | H | H | Cl | H | H | H |
| 117 | H | H | OH | H | H | Cl | H | H | H |
| 118 | H | H | CH ₃ COO | H | H | Cl | H | H | H |
| 119 | H | Cl | H | Cl | H | Cl | H | H | H |
| 120 | H | Br | H | Br | H | Cl | H | H | H |

本発明の一般式 (I I) で表される 2H-1-ベンゾピ
ラン-2-オン誘導体は、上記の如く得られた一般式
(V) で表される化合物と下記一般式 (V I I) (化

9)
【0028】
【化9】



(式中、Y₁、Q₆、Q₇、Q₈、Q₉、Q₁₀、Q₁₁、Q₁₂、Q₁₃、Q₁₄およびQ₁₅は一般式 (I I) で定義したものと同義である) で表される化合物を溶媒中で反応させることにより得られる。

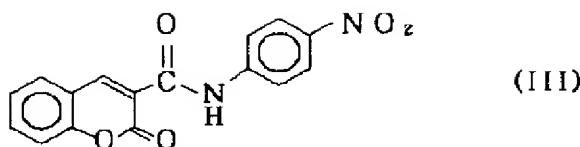
【0029】一般式 (V I I) で示される化合物としては、例え、ジフェニルアミン、2-ニトロジフェニルアミン、4-ニトロジフェニルアミン、2, 4-ジニトロジフェニルアミン、3-クロロジフェニルアミン、2-ニトロ-5-クロロジフェニルアミンなどが挙げられる。一般式 (V I I) で示されるアニリン誘導体のモル比は、好ましくは一般式 (I V) の総モル数を1とした時、一般式 (V I I) のモル数は1~1.5である。使用する溶媒としては、好ましくは、N, N-ジメチルイミダゾリジノン、スルホラン、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、クロロ

ナフタレン、ニトロベンゼンなどの芳香族溶媒が挙げられる。溶媒の使用量は、一般式 (I V) の化合物の1~100重量部を用いる。一般式 (V I I) の化合物を溶媒中、一般式 (V) と反応させる温度は、10°C~200°C程度が良く、好ましくは40~150°Cである。反応時間は30分~10時間程度である。

【0030】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、前記2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体を少なくとも一種含むものであり、これらは単独または複数で用いて良い。また、使用される2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体は、粗製のまま使用することができるが、再結晶その他の精製手段を用いて精製されたものが好ましく、また数ミクロン以下に粉碎して使用することが好ましい。本発明の熱可塑性樹脂組成物に使用される2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体として、特に、下式 (I I I) (化10)

【0031】

【化10】



で表される2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体は、透明な熱可塑性樹脂中に添加した際、樹脂を着色しないという点に特に優れており、紫外線吸収剤として特に好ましい化合物である。

【0032】本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂に、本発明の紫外線吸収剤の少なくとも一種を紫外線遮断に有効な量を添加してなるが、本発明の紫外線吸収剤である2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体は、熱可塑性樹脂製造のいかなる段階で、例えば、重縮合反応開始前、重縮合反応中、重縮合反応終了後、粉粒状態、成形段階等において添加しても良く、また成形加工前のいかなる段階で添加したものでも同様に紫外線遮断効果を発現させることができる。特に、市販の容易に入手可能な熱可塑性樹脂を用いて、成形加工前のいかなる段階において添加することが、本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造上、簡便で、最も好ましい。その際、本発明の紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂に添加する温度は、400°C以下が好ましく、290°C以下が特に好ましい。あるいは、かかる紫外線吸収剤を所定濃度の数倍ないし100倍、実用的には、5~50倍程度の濃度になるまで添加した、いわゆるマスターbatchを作製し、これを紫外線吸収剤の未だ添加されていない熱可塑性樹脂で希釈することで、最終的に所望の紫外線遮断能を有する樹脂組成物を得ることもできる。

【0033】本発明の紫外線吸収剤である2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体の添加量としては、使用する熱可塑性樹脂の種類、フィルム、シートなどの成形品の厚み等に依存して広範に変えることができるが、本発明の方法が目的としている、370nm以下の短波長の紫外線の透過率がほぼ0%となるためには、熱可塑性樹脂100重量部あたり0.001重量部以上添加すればよい。0.001重量部より少ないとときは、充分な紫外線遮断性を示さない。また、370nm以下の短波長の紫外線を遮断するのに十分な量としては、該樹脂100部あたり20重量部もあれば良く、添加量として好適な範囲は、0.01~1.0重量部である。また、該紫外線吸収剤の配合量と得られる成形体の厚みとの間に下記式(VIII)

$$10 \leq AB \quad (VIII)$$

好ましくは下記式(IX)

$$15 \leq AB \quad (IX)$$

〔式中、Aは熱可塑性樹脂100重量部あたりの紫外線吸収剤の添加量(重量部)を表し、Bは成形品の厚み

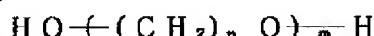
(μm)を表す〕で示される関係が満たされているのが良いことが知られているので、これらも考慮すれば良い。

【0034】本発明の熱可塑性樹脂組成物に使用しうる熱可塑性樹脂としては、例えばポリスチレン、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、またはこれら重合体を主体とする共重合体、もしくは混合物等が含まれる。耐光性、光線透過性、機械的強度等の点から、ポリエステル、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネートが好ましく、特にポリエステルが優れた機械的強度、ならびに成形加工性を有しており、もっとも好ましい。

【0035】本発明に使用されるポリエステルとしては、分子構造上、特に限定を受けることはないが、熱可塑性を有することが好ましい。具体的には、テレフタル酸、イソタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス- α 、 β -(2-クロロフェノキシ)ブタン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸およびそのエステル誘導体、シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸およびそのエステル誘導体、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸等の脂肪族ジカルボン酸及びそのエステル誘導体、フマル酸、4-カルボキシ桂皮酸のような不飽和ジカルボン酸およびそのエステル誘導体で示される一種以上のジカルボン酸成分と、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオールのような脂肪族の二価アルコール、シクロヘキサンジメタノールのような脂環族グリコール、ビス-(4'- β -ヒドロキシエトキシフェニル)プロパンのようなビスフェノール誘導体、更には、一般式(X)(化11)

【0036】

【化11】



で示されるようなポリエーテルジオールで示される一種以上の二価アルコール成分から得られるポリエステル、ならびにオキシ酸であるグリコール酸、乳酸、ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシ酪酸等を重縮合して得られるポリグリコール酸、ポリ乳酸、あるいは各種オキシ酸を共重合して得られるポリエステルである。なかでも耐熱性、耐湿性に優れたポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリエチレンビス- α 、 β -(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートが好ましい。特に透明性に優れたポリエチレンテレフタレートおよびポリエチレンナフタレートがもっとも有用で好ましい。本発明のポリエステル樹脂組成物はかかるポリエステル成分を少なくとも50重量%以上、好ましくは80重量%以上含む樹脂組成物である。また、本発明のポリエステル樹脂組成物は、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート等の他の熱可塑性樹

脂を含んでもよい。

【0037】本発明の紫外線吸収剤は、熱可塑性樹脂を着色しないため、着色剤を用いて所望する色調を有する熱可塑性樹脂組成物を得ることができる。本発明の熱可塑性樹脂組成物に使用する着色剤としては、例えば、多環系を中心とした耐熱性疎水性染料、具体的には、ペリノン系、アンスラビリドン系、キノフタロン系、アンスラキノン系等の骨格を有する疎水性染料が挙げられる。これらの着色剤については、熱可塑性樹脂との相溶性が良く、熱可塑性樹脂の製造および加工温度においても十分な耐熱安定性、色調安定性を示し、かつ食品等の包装容器として使用する場合には、安全衛生上、何ら問題のない染顔料を選択するしたうえで、添加使用する。あるいは、これらの着色剤を、所定濃度の数倍ないし100倍、実用的には5~50倍程度の濃度になるまで添加した、いわゆるマスター・バッチを作製し、これを無着色ないしは着色した熱可塑性樹脂で希釈することで、最終的に所望の色調を持った樹脂組成物を得ることもできる。本発明の熱可塑性樹脂組成物は、必要に応じて他の通常の樹脂添加物、例えば、光安定剤、熱安定剤、離型剤、帯電防止剤、酸化防止剤や分散剤等を添加することもできる。

【0038】本発明で得られる紫外線遮断性に優れた熱可塑性樹脂組成物は、一般的溶融成形法を用いることで、有用な成形品を製造することができる。例えば、ポリエステル樹脂組成物に対して、押し出し成形法によりシートを作製し、この後一軸延伸、二軸延伸することで得たフィルムは食品等の包装材として、また農園芸用のマルチング材としての使用が特に好ましい。また、吹込成形法を用いることで、紫外線遮断性、気体遮断性、強靭性さらには無着色透明性を有する中空成形体を製造することが可能である。この中空成形体はジュース、食用油、調味料、酒など食品用容器として使用するのが好ましい。あるいは、射出成形法によって所望する形状を有する無着色成形品を製造可能である。

【0039】あるいはまた本発明の着色剤を添加した熱可塑性樹脂組成物もまた、一般的溶融成形法を用いるこ

とで、有用な成形品を製造することができる。例えば、所望の色調を有するポリエステル樹脂組成物を用いて、押し出し成形法によりシートを作製し、この後一軸延伸、二軸延伸することで得たフィルムに粘着層、アルミ蒸着層等を設けた機能性膜は、建築用途あるいは車両用途におけるガラス飛散防止膜、および熱線遮蔽膜としての使用が適している。さらに、射出成形法によって、所望する色調ならびに形状を有する成形品を製造可能である。

【0040】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて詳細に説明する。なお、本実施例中「部」は「重量部」を意味する。また、実施例中で示した熱重量測定は、島津製作所(株)製「TGA-50」熱重量測定装置を使用し、サンプル重量を3mgとして、昇温速度10°C/minとして測定した。また、紫外線および可視光線透過率スペクトルは島津製作所(株)製「UV-240」分光測定装置を使用し、各実施例で得られた約100μmのフィルムについて、300~700nmの波長域で測定した。

実施例1

クマリン-3-カルボン酸340部をN,N-ジメチルイミダゾリジノン3600部に25°Cにて溶解し5°Cに冷却した。15°C以下で塩化チオニル215部を加えてクマリン-3-カルボン酸クロリドの溶液とした。かかる溶液に、p-ニトロアニリン296部を加えながら、140°Cまで内容液を昇温した。同温度にて3時間保温した後、25°Cに内容液を冷却した。内溶液を沪過し、沪塊をジメチルホルムアミド、メタノールで洗浄し、乾燥して2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体510部を得た。この化合物を熱重量測定したところ、259°Cまで質量変化がみられなかった。また295°Cにおける質量変化は、初期重量の0.67重量%であった。この化合物の構造式ならびに最大吸収波長を第3表(表7)に示す。

【0041】

【表7】

第3表

| 例 | 構造式 | 最大吸収波長 λ_{\max} (nm) |
|------|-----|---------------------------------|
| 実施例1 | | 348 |
| 実施例2 | | 332 310 |
| 実施例3 | | 336 305 |
| 比較例1 | | 338 303 |
| 比較例2 | | 339.5 316 |

【0042】実施例2

6-ニトロクマリン-3-カルボン酸177部をN,N-ジメチルイミダゾリジノン1400部に20℃にて溶解し、5℃に冷却した。15℃以下で塩化チオニル107部を加えて、6-ニトロクマリン-3-カルボン酸クロリドの溶液とした。かかる溶液に、4-シアノアニリン107部を加えながら、150℃まで内容液を昇温した。同温度にて1時間保温した後、25℃に内容液を冷却した。内溶液を沪過し、沪塊をジメチルホルムアミド、メタノールで洗浄し、乾燥して2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体201部を得た。この化合物を熱重量測定したところ、276℃まで質量変化がみられな

かった。また295℃における質量変化は、初期重量の0.23重量%であった。この化合物の構造式ならびに最大吸収波長を第3表(表7)に示す。

【0043】実施例3

6-クロロクマリン-3-カルボン酸225部をスルボラン700部およびp-キシレン1000部に30℃にて溶解した。40℃以下で塩化チオニル135部を加えて、6-クロロクマリン-3-カルボン酸クロリドの溶液とした。かかる溶液に、3-クロロジフェニルアミン204部を加えながら150℃まで内容液を昇温した。同温度にて5時間保温した後、20℃に内容液を冷却した。内溶液を沪過し、沪塊をジメチルホルムアミド、メ

タノールで洗浄し、乾燥して2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体387部を得た。この化合物を熱重量測定したところ、289°Cまで質量変化がみられなかつた。また295°Cにおける質量変化は、初期重量の0.05重量%であった。この化合物の構造式ならびに最大吸収波長を第3表(表7)に示す。

【0044】比較例1

実施例1のp-ニトロアニリン296部の代わりに、アニリン200部を使用した以外は、同一条件で製造し2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体212部を得た。この化合物は黄色に着色していた。この化合物を熱重量測定したところ、203°Cまで質量変化がみられなかつた。また295°Cにおける質量変化は、初期重量の17.8重量%であった。この化合物の構造式ならびに最大吸収波長を第3表(表7)に示す。

【0045】比較例2

実施例1のp-ニトロアニリン296部の代わりに、m-トルイジン229部を使用した以外は、同一条件で製造し2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体483部を得た。この化合物は黄色に着色していた。この化合物を熱重量測定したところ、212°Cまで質量変化がみられなかつた。また295°Cにおける質量変化は、初期重量の9.40重量%であった。この化合物の構造式ならびに最大吸収波長を第3表(表7)に示す。

【0046】実施例4

ポリエチレンテレフタレート(ユニチカ(株)製)10000部を280°Cにて溶融したのに、実施例1の2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体100部を添加し、280°Cにて溶解した。溶解したものを30mmφ押出機を使用して、原反厚み約200μmの薄肉シートを得た。続いて、バッチ式延伸機を使用して、予熱75°C、延伸温度75°Cにて、かかる薄肉シートを固定幅一軸延伸し、フィルム厚み108μmの実施例4の透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、共に0.0%を示した。また、該フィルムに着色は観察されなかつた。なお、紫外線および可視光線吸収スペクトルを図1に示す。また、該紫外線吸収剤を用いて薄肉シートを得る際、押出機のノズルに付着物は観察されなかつた。

【0047】実施例5

ポリエチレンテレフタレート(ユニチカ(株)製)10000部を280°Cにて溶融したのに、実施例2の2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体120部を添加し、280°Cにて溶解した。溶解したものを30mmφ押出機を使用して、原反厚み約200μmの薄肉シートを得た。続いて、バッチ式延伸機を使用して、予熱80°C、延伸温度80°Cにて、かかる薄肉シートを固定幅一軸延伸し、フィルム厚み111μmの実施例5の透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、それぞれともに0.0%お

よび0.2%を示した。また、該フィルムに着色は観察されなかつた。なお、紫外線および可視光線吸収スペクトルを図2に示す。また、該紫外線吸収剤を用いて薄肉シートを得る際、押出機のノズルに付着物は観察されなかつた。

【0048】実施例6

ポリエチレンテレフタレート(ユニチカ(株)製)10000部を280°Cにて溶融したのに、実施例2の2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体250部を添加し、280°Cにて溶解した。溶解したものを30mmφ押出機を使用して、原反厚み約200μmの薄肉シートを得た。続いて、バッチ式延伸機を使用して、予熱80°C、延伸温度80°Cにて、かかる薄肉シートを固定幅一軸延伸し、フィルム厚み103μmの実施例6の透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、それぞれともに0.0%および7.0%を示した。また、該フィルムに着色は観察されなかつた。なお、紫外線および可視光線吸収スペクトルを図2に示す。また、該紫外線吸収剤を用いて薄肉シートを得る際、押出機のノズルに付着物は観察されなかつた。

【0049】比較例3

実施例4において実施例1の2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体100部を使用する代わりに、市販のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤チヌビン(TINUVIN)326R(2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; Ciba Geigy製)100部を使用した以外は、同一条件で製造し透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、それぞれともに0.7%および3.7%を示した。また、該フィルムに着色は観察されなかつた。なお、紫外線および可視光線吸収スペクトルを図1に示す。また、該紫外線吸収剤を用いて薄肉シートを得る際、押出機のノズルに淡黄色の粉が付着し、成形したシートを約1kg得た時点から押し出したシート中に黄色の付着物が徐々に目に付くようになった。

【0050】比較例4

実施例4において実施例1の2H-1-ベンゾピラン-2-オントン誘導体100部を使用する代わりに、市販のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤チヌビン(TINUVIN)326R(2-(3-t-ブチル-5-メチル-2-ヒドロキシフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール; Ciba Geigy製)150部を使用した以外は、同一条件で製造し透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、それぞれともに0.0%および0.5%を示した。また、該フィルムは淡黄色の着色が観察された。なお、紫外線および可視光線吸収スペクトルを図1に示す。また、該紫外線吸収剤を用いて薄肉シートを得る際、比較

例2と同様に、押出機のノズルに淡黄色の粉が付着し、さらに成形したシートを約1kg得た時点から押し出したシート中に黄色の付着物が徐々に目に付くようになった。

【0051】比較例5

実施例4において実施例1の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体100部を使用する代わりに、比較例1の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体、100部を使用した以外は、同一条件で製造し透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、それぞれともに0.0%および0.5%を示した。また、該フィルムは淡黄色の着色が観察された。なお紫外線および可視光線吸収スペクトルを図2に示す。また、該紫外線吸収剤を用いて薄肉シートを得る際、押出機のノズルに淡黄色の粉が付着し、成形したシートを約2kg得た時点から押し出したシート中に黄色の付着物が徐々に目に付くようになった。

【0052】比較例6

実施例4において実施例1の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体100部を使用する代わりに、比較例2の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体、100部を使用した以外は、同一条件で製造し透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、それぞれともに0.0%および0.1%を示した。また、該フィルムは濃黄色の着色が観察された。なお紫外線および可視光線吸収スペクトルを図2に示す。また、該紫外線吸収剤を用いて薄肉シートを得る際、押出機のノズルに淡黄色の粉が付着し、成形したシートを約2kg得た時点から押し出したシート中に黄色の付着物が徐々に目に付くようになった。

【0053】実施例7

ポリエチレンテレフタレート（ユニチカ（株）製）10000部を280°Cにて溶融したものに、実施例1の2H-1-ベンゾピラン-2-オン誘導体100部および

市販のアントラキノン系建染染料である下記の赤色色素Indanthrene Red FBB 10部をそれぞれ添加し、280°Cにて溶解した。溶解したものを30mmΦ押出機を使用して、原反厚み約200μmの薄肉シートを得た。続いて、バッチ式延伸機を使用して、予熱75°C、延伸温度75°Cにて、かかる薄肉シートを固定幅一軸延伸し、フィルム厚み108μmの透明フィルムを得た。該フィルムの370nmおよび380nmにおける紫外線透過率は、共に0.0%を示した。また、該フィルムは赤色の着色が観察された。なお、紫外線および可視光線吸収スペクトルを図3に示す。

【0054】

【発明の効果】本発明の紫外線吸収剤は熱安定性に優れ、且つ昇華性の極めて少ないものであり、さらに該紫外線吸収剤を熱可塑性樹脂に添加することで、紫外線遮断能に優れた熱可塑性樹脂組成物を製造できることから、紫外線遮断効果を必要とする容器、フィルムなどの機能性を有する成形品の製造に大きく貢献するものである。

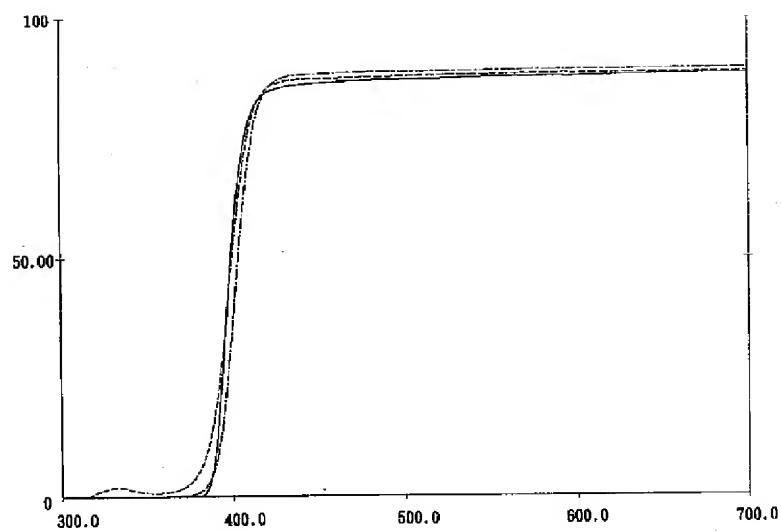
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例4、および比較例3、4で得られた熱可塑性樹脂組成物の紫外線および可視光線透過率スペクトルを示す。図の縦軸は透過率を示し、横軸は波長を表す。——は実施例4、——は比較例3、-·-は比較例4を示す。

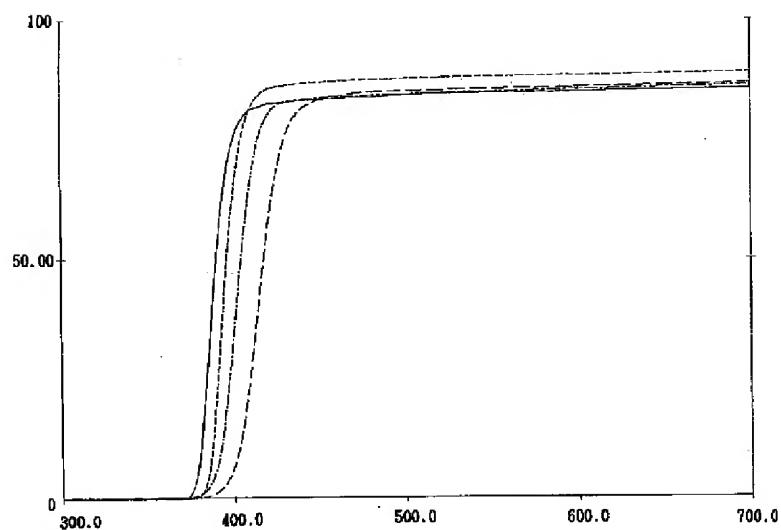
【図2】実施例5、6、および比較例5、6で得られた熱可塑性樹脂組成物の紫外線および可視光線透過率スペクトルを示す。図の縦軸は透過率を示し、横軸は波長を表す。——は実施例5、——は実施例6、-·-は比較例5、——は比較例6を示す。

【図3】実施例7で得られた熱可塑性樹脂組成物の紫外線および可視光線透過率スペクトルを示す。図の縦軸は透過率を示し、横軸は波長を表す。

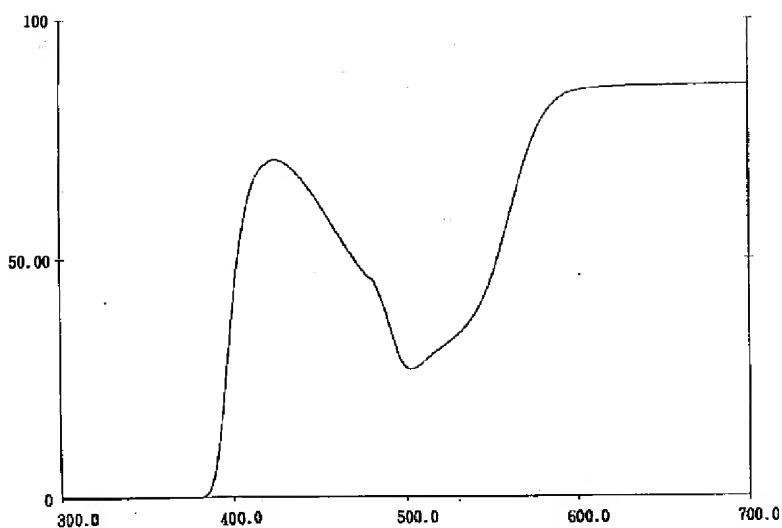
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

| | | | | |
|---------------------------|-------|----------|-----|--------|
| (51) Int.C1. ⁵ | 識別記号 | 序内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| C 0 8 L 67/00 | K J W | 8933-4 J | | |
| C 0 9 K 3/00 | 1 0 4 | 8517-4 H | | |

(72) 発明者 伊藤 尚登
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地三井東
 京化学株式会社内